

Japanese Laid-Open Patent Application No. 62-177804

Published: August 4, 1987

Patent Application No. 61-17897, filed January 31, 1986

Title of invention: Electric field relaxing material

Inventors: (1) Takashi Kadoya; (2) Tomoyuki Minami; and (3) Hisashi Mimura, all of Toray K.K., Otsu, Japan

Applicant: Toray K.K., Tokyo, Japan

Attorney: Takehiko Saito, patent agent

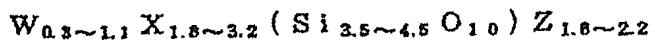
WHAT IS CLAIMED IS:

An electric field relaxing material comprising a mixture of a swellable inorganic lamellar silicate (A) and a silane coupling agent (B), wherein a weight ratio of A to B is 1/1000 to 2/1.

(Excerpt from the description)

A swellable inorganic lamellar silicate according to the present invention is structurally a phyllosilicate of an  $\text{SiO}_4$  tetrahedron with a theoretical Si to O ratio of 2:5, having a crystalline structure in which crystalline unit cells are repeated in the thickness direction. A typical example can be

expressed by the following chemical formula:



where:

W is an interlayer ion that may include one or more kinds of cationic ions;

X is an ion at an octahedral site, comprising  $Mg^{2+}$  or  $Mg^{2+}$  that is partly substituted with at least one kind of ion selected from the group consisting of  $Li^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  and  $F^{3+}$ ;

O is oxygen; and

Z is one or two kinds of ion selected from  $F^-$  and  $OH^-$ .

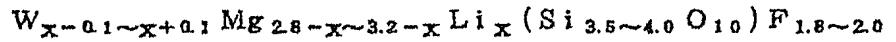
In accordance with the present invention, the  $Si^{4+}$  at the tetrahedron sites may be substituted with  $Ge^{4+}$  or partly substituted with  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $B^{3+}$ , or the like, and these are included in the swellable inorganic lamellar silicate of the present invention.

Specific examples are clay-based and mica-based material including naturally occurring substance such as montmorillonite and vermiculite, or synthetic material synthesized in accordance with the above general formula by fusion or hydrothermal synthesis, such as tetrasilicic mica, taeniolite, and hecoliter.

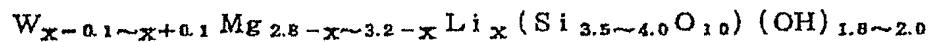
Among those mentioned above, particularly the synthetic material is preferable because they

contain less impurities and has uniform composition, making it possible to obtain a uniform crystal.

Particularly preferable from the viewpoint of crystalline flatness and large crystalline size is

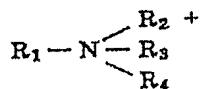


or



where  $x = 0.8$  to  $1.2$ .

The interlayer ion W is not particularly limited as long as it comprises one or more kinds of cationic ion. Preferably, 40% and more, more preferably 60% or more, and even more preferably 85% or more of the interlayer ion W comprises  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ , or



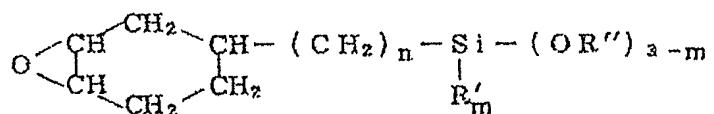
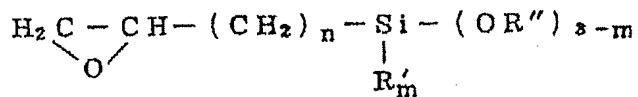
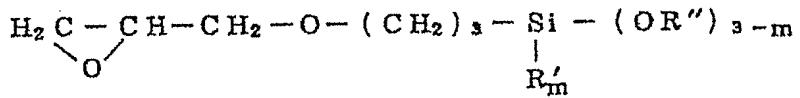
where  $R_1$  is an alkyl group with carbon number of 1 or more and 6 or less,  $R_2$  to  $R_4$  are hydrogen or an alkyl group with carbon number of 1 to 3), or their mixtures.

...

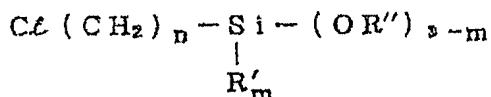
The silane coupling agent according to the present invention is not particularly limited and may

include amino-based silane coupling agents; vinyl- or methacryloxy-based silane coupling agents; epoxy-based silane coupling agents; methyl-based silane coupling agents; chloro-based silane coupling agents; anilino-based silane coupling agents; mercapto-based silane coupling agents; and their mixtures. The silane coupling agent as a major component may be selected appropriately depending on the particular purpose of use of the field relaxing material. Preferable examples are the following:

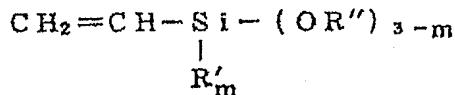
Epoxy-based silane coupling agent with the structure:



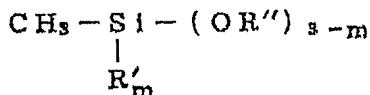
Chloro-based silane coupling agent with the structure:



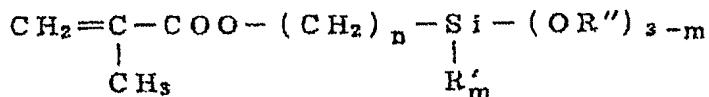
Vinyl-based silane coupling agent with the structure:



Methyl-based silane coupling agent with the structure:



Methacryloxy-based silane coupling agents with the structure:



These examples are preferable from the viewpoint of dispersibility. Particularly, the vinyl-based silane coupling agent and the chloro-based silane coupling agent are preferable from the viewpoint of electric characteristics.

In the above, m is 0 or 1; n is an integer from 1 to 10; R' is a hydrocarbon residue selected from alkyl groups, phenyl groups, and cyclohexyl groups with carbon number of 1 to 10; and R'' is a hydrocarbon residue selected from alkyl groups with carbon number of 1 to 10.

In accordance with the present invention, it is necessary that the weight ratio of the swellable

inorganic lamellar silicate (A) to the silane coupling agent (B), or A/B, be 1/1000 to 2/1, preferably 1/300 to 1/10. This is because when the ratio is greater than 2/1, the composition is brittle and tends to crack or is subject to cleavage. On the other hand, if the ratio is smaller than 1/1000, the field relaxing effect is totally lost and the material is easily destroyed.

...

A process of manufacturing the material according to the present invention is described below. It should be noted, however, that the following description is by way of example only and the present invention is not limited thereby.

First, dispersions of the swellable lamellar silicate in various solvents are prepared. The solvents used are not particularly limited; preferably, they may include water, alcohol, and a mixture thereof, from the viewpoint of dispersibility. In such systems, the swellable lamellar silicate becomes fine particles due to its swelling property so that it can be dispersed in sol form without coagulating.

The silane coupling agent is also dispersed in solvents such as alcohol, hydroalcohol, and the

like, and is then mixed with the above swellable lamellar silicate dispersion. After mixing sufficiently, the mixture is dried and solidified, and then molded into various forms, such as sheets and blocks. Upon such molding, the mixture may be applied onto a film-like material, dried, and then peeled. When the purpose is a capacitor, the mixture may be directly applied onto a metal or a film. When the purpose is a cable, the mixture may be directly applied to a wire and then dried.

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-177804

⑥Int.Cl.<sup>4</sup>H 01 B 1/20  
C 01 B 33/26

識別記号

府内整理番号

Z-8222-5E  
6750-4G

⑩公開 昭和62年(1987)8月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑪発明の名称 電界緩和材料

⑫特 願 昭61-17897

⑬出 願 昭61(1986)1月31日

⑭発明者 角谷 隆 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑭発明者 南智幸 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑭発明者 矢部健次 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑭発明者 三村尚 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑮出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地  
 ⑯代理人 弁理士 斎藤 武彦 外1名

## 明細書

## 1. [発明の名称]

電界緩和材料

## 2. [特許請求の範囲]

膨潤性無機樹脂状ケイ酸塩(A)とシラン系カップリング剤(B)との重量比(A/B)1/1000~2/1の混合体から得られてなる電界緩和材料。

## 3. [発明の詳細な説明]

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は導体上又は絶縁体上に設けられた、例えばコンデンサー、ケーブル、トランスなどの電気機材用に主として使用される電界緩和材料に関するものである。

## 〔従来技術〕

従来電界緩和材料としては、ポリオレフィン、ポリエス

テル等の熱可塑性樹脂に、カーボンブラック、アルミニウム等の導電性無機粒子や金属を熱可塑状態で練り込んだもの、あるいは種々の溶媒に樹脂およびカーボンブラック、アルミニウム等の導電性無機粒子を分散した後乾燥したものの等が知られていた。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、このような電界緩和材料は、導電性無機粒子の分散が十分ではなく、導電性無機粒子の凝聚した地点への電解集中が容易に起こるためにトランス、高圧ケーブルに使用した場合、期待ほど高圧に耐えることができないという欠点が、又コンデンサーとして使用した場合、電極端部での電界緩和が十分でないため、基材が破壊されたり、あるいは電極が消失、容量が低下する等の欠点があつた。

本発明の目的は、上記欠点のないもの、すなわち無機微粒子の分散性が良好で電解集中が起りにくく、またコロナ発生時の劣化も少ない、電界緩和材料を提供することに

ある。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明の電界緩和材料は膨潤性無機層状ケイ酸塩(A)とシラン系カップリング剤(B)との重量比(A/B)1/1000~2/1の混合体から得られたものであり、シラン系カップリング剤(B)に由来する固体バインダー層中にケイ酸塩が微分散状態で存在する。

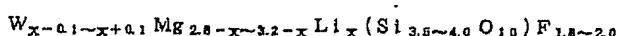
本発明では半導電成分源として膨潤性無機層状ケイ酸塩を用いることを本質とする。ここで膨潤性とは層間に水を配位していわゆる「膨潤」する性質を有する無機層状ケイ酸塩をいい、本発明の電界緩和層中ではこの膨潤性を利用して少くとも部分的に層間分離して形成された微細粒子の形でこれが存在することを本質とする。

本発明で用いられる膨潤性無機層状ケイ酸塩は構造的には $\text{SiO}_4$ 四面体のSi対Oの比が理論上2:5のフィロケ

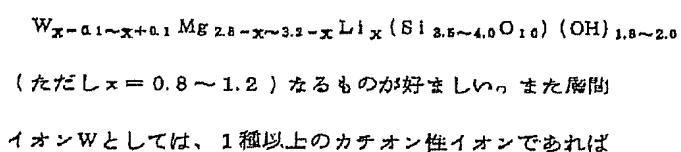
ものでもよく、本発明にいう膨潤性無機層状ケイ酸塩はこれらも包含する。

これらの具体例としては、モンモリロナイト、バーミキュライト等の天然物や前記一般式を有する溶融あるいは水熱で合成されるテトラシリシツクマイカ、テニオライト、ヘクトライト等の合成物の如き粘土系、雲母系鉱物がある。

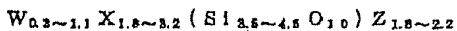
これらのうちでも不純物が少ないと、組成が均一であるため均一な結晶となることから、特に合成物が好ましく、またその中でも結晶の平面性にすぐれると共に、結晶サイズが大きいという点から、



又は



イ酸塩で結晶単位格子が厚み方向に繰り返された結晶構造を有するものであり、その代表例を化学式で示すと次のようく表わすことができる。



ここで、

W: 層間イオンであり、1種以上のカチオン性イオン。

X: 八面体位置のイオンであり、 $\text{Mg}^{2+}$ 又は $\text{Mg}^{2+}$ の1部を $\text{Li}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 及び $\text{F}^{3-}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種のイオンで置換したイオン。

O: 酸素。

Z:  $\text{F}^-$ 又は $\text{OH}^-$ の中から選ばれた1種又は2種のイオン。

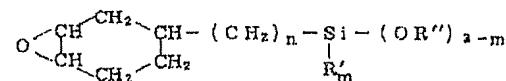
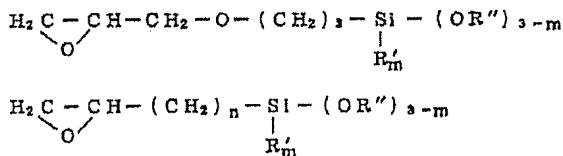
尚、本発明では上記の四面体位置の $\text{Si}^{4+}$ が $\text{Ge}^{4+}$ 又はこれら的一部が $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 等で置きかわつた

上く特に限定されないが、全層間イオンの40%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは85%以上が $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ あるいは $\text{R}_1-\text{N}(\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)$ （ただし、 $\text{R}_1$ は炭素数1以上6以下のアルキル基、 $\text{R}_2\sim\text{R}_4$ は水素又は炭素数1~3のアルキル基）あるいはそれらの混合物である場合特に好適である。

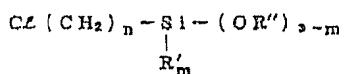
本発明において使用される膨潤性無機層状ケイ酸塩のサイズは特に限定されないが、沈降法により測定された平均粒径が $0.05 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.15 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲にある場合、均一な層を得ることができるとため好ましい。また全粒子の50%、好ましくは80%、更に好ましくは90%の厚みが $80 \text{ \AA}$ 以下、好ましくは $40 \text{ \AA}$ 以下、更に好ましくは $10 \text{ \AA}$ 以下である場合、コーティング層表面が平滑でよりコンパクトな製品となるためより好ましい。このよう

な厚みの薄いものを得る方法については、特開昭58-97557号明細書に記載されている。

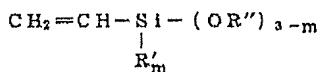
本発明でいうシランカップリング剤は、特に限定はされないが、代表的なものとしてアミノ系シランカップリング剤、ビニル系あるいはメタクリロキシン系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、メチル系シランカップリング剤、クロロ系シランカップリング剤、アミニノ系シランカップリング剤、メルカブト系シランカップリング剤、あるいはそれらの混合物を挙げることができる。主体となるシランカップリング剤は電界緩和材料の用途に応じて適宜選択すればよいが、



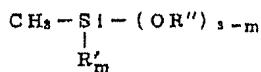
なる構造のエポキシ系シランカップリング剤、



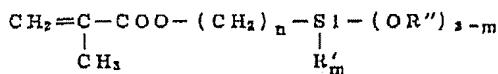
なる構造のクロロ系シランカップリング剤、



なる構造のビニル系シランカップリング剤、



なる構造のメチル系シランカップリング剤、あるいは



なる構造のメタクリロキシランカップリング剤が分散性

の問題から好適であり、特にビニル系シランカップリング剤とクロロ系シランカップリング剤が電気特性の面から更に好適である。

尚上記において、 $m=0$ または1、 $n=1 \sim 10$ の整数、 $R'=\text{炭素数 } 1 \sim 10 \text{ のアルキル基、フェニル基、シクロヘキシル基から選ばれた炭化水素残基、R''=水素乃至炭素数 } 1 \sim 10 \text{ のアルキル基から選ばれた炭化水素残基を示す。}$

本発明においては、膨潤性無機層状ケイ酸塩(A)とシラン系カップリング剤(B)との重量比( $A/B$ )は、 $1/1000 \sim 2/1$ 、好ましくは $1/300 \sim 1/10$ とする必要がある。これは $2/1$ よりは大きい場合組成物が脆く、割れ、劈開が起こり易いため好ましくないのであり、一方 $1/1000$ より小さい場合は、電界緩和効果が全く失われてしまい容易に破壊するために好ましくないのである。

尚本発明の電界緩和材料はその特性を損なわない範囲で

適宜他の成分を共存し得る。通常は本発明の必須成分が60重量%以上、好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上存在する。特にシラン系カップリング剤のみを使用する場合が最も好ましい。

本発明における電界緩和材料とは、電気をある程度通せばよく特に限定されないが、通常は超絶緣計を用いて60°C、65%RH第1脚気下で8時間放置したのち測定した表面比抵抗が $10^7 \sim 10^{12}$ 、好ましくは $10^8 \sim 10^{11}$ のものを指すこととする。

本発明における電界緩和材料の用途は特に限定されないが、電界集中が起こりにくいため次のような用途に好適である。

- (1) 高电压ケーブルモータートランス等の電界緩和層
- (2) コンデンサーの電界緩和層

次に本発明の代表的な製造方法について説明するが、当

然これに限定されるものではない。

まず種々の溶媒の中に分散させた膨潤性層状ケイ酸塩を用意する。使用する溶媒は特に限定されないが分散性の面から、水あるいはアルコールあるいはそれらの混合物が好適である。かかる系において膨潤性層状ケイ酸塩はその膨潤性を利用して微細粒子化し、凝聚沈降することなくいわばゾル状に分散している。一方シラン系カップリング剤もアルコール、水アルコール系その他の溶媒に分散させた後前記の膨潤性層状ケイ酸塩分散液と混合、十分に攪拌した後、乾燥固化させ、シート状物、ブロック状物など種々の形状に成形する。成形に際しては、フィルム状物の上に塗布。乾燥した後剥離して使用してもよいし、用途がコンデンサーの場合には金属あるいはフィルムの上に、またケーブルの場合は、配線の上に直接塗布。乾燥して使用してもよい。

(2) 耐コロナ性、可視コロナ発生電圧、終了電圧：温度 $20 \pm 5$ ℃、相対湿度 $65 \pm 5$ %の大気中でアルミニウム箔を電極として両電極間にJIS C 5102に規定する直流電源により、昇圧速度 $100 \text{ V/sec}$ で、絶縁破壊電圧の $20\%$ まで昇圧し、破壊するまでの時間を耐コロナ性とした。またこの際目視でコロナが発生した電圧を発生電圧と、降圧速度 $100 \text{ V/sec}$ で降圧した際に目視でコロナが停止した電圧を終了電圧とする。

(3) 接着力：市販のセロフアン粘着テープ（ニチバン株式会社製）により $90^\circ$ 剥離し、剥離後セロハンテープに付着した無機コーティング層付着面積が $40\%$ 未満の場合を、基材との接着力「○」と、また $40\%$ 以上の場合は「×」とした。

次に実施例に基づいて本発明の実施態様を説明する。

実施例1～4、比較例1～2

#### 〔作用〕

本発明は、このように特定の層間イオンを持つ膨潤性層状ケイ酸塩を使用したので、緻密なく均一にシランカップリング剤と混合することが可能となり、その結果得られた電界緩和材料への電界の集中が起こりにくく、また無機材料としての均一な特性を示したのである。

#### 〔発明の効果〕

- (1) 電界集中を効果的に緩和できる。
- (2) 無機物としての特性（絶縁破壊抵抗、耐コロナ性）を示す。

#### 〔特性の測定方法、評価基準〕

なお本発明における特性の測定方法および評価基準は次の通りである。

- (1) 表面比抵抗： $20^\circ\text{C}$ 、 $65\%$ RH空気中で8時間放置したサンプルについて、超絶縁計を用いて測定した。

厚さ $1.2 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート2軸延伸フィルムの上に以下の組成の半導電体を設けた。但し5重量%ゾルの状態で塗布し、乾燥後の厚みにして $0.3 \mu\text{m}$ となる様にコートした。ただし乾燥は $165^\circ\text{C}$ 熱風中で2分間行つた。

#### 〔保護層組成〕

層状ケイ酸塩(A)： $\text{WMg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_10)\text{F}_2$

但しW： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3^+$ （ブチルアミン-TNと略記する）

シラン系カップリング剤(B)：

$\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OH})_3$

ただし混合重量比は表中に示した。

表にみる如く、本発明の範囲に比べ、層状ケイ酸塩が少なすぎる場合は、可視コロナ発生電圧、終了電圧共低く、また耐コロナ性の改良も殆んど無いため好ましくない（比

較例1)。一方多すぎる場合可視コロナ発生電圧、終了電圧、耐コロナ性に良好な値を示すが、接着力が悪く使用できない(比較例2)。本発明の場合のみ良好な品質を得ることができるのである。特に1/30~1/6の範囲にある場合(実施例3)、可視コロナ発生状態、耐コロナ性共に良好であるためより好ましいことが判る。

## 実施例5~7、比較例3~6

層状ケイ酸塩のみを  $\text{NaMg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$  (Na-TNと略記)、 $\text{Na}_{1/2}\text{Mg}_{2/3}\text{Li}_{1/3}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$  (Na-HTと略記)、 $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$  (Na-Tsと略記)、および非膨潤層状ケイ酸塩(トピー工業、ダイモナイトPDM-7)に変更、他の条件は実施例1と同様にして評価を行つた。また併せて保護層を有しない基材フィルムのみの物性についても評価した。膨潤型層状ケイ酸塩を使用した場合すべて良好な結果が得られているが(実施例5~

7)、非膨潤層状ケイ酸塩を使用した場合、および保護層を設けなかつた場合は、可視コロナ発生電圧、終了電圧および耐コロナ性とも不満足なものしか得られないである。

## &lt;半導電体&gt;

	比較例	実施例				比較例	実施例				比較例			
		1	2	3	4		2	5	6	7	3	4	5	6
層状ケイ酸塩(A)	ブチルアミン-TN	#	#	#	#	#	Na-TN	Na-HT	Na-Ts	非膨潤マイカ	#	#	-	
水溶性樹脂(B)	エポキシシラン	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	-	
重量比(A/B)	1/10 <sup>4</sup>	1/300	1/50	1/10	1/3	5/1	1/10	1/10	1/10	1/3	1/10	1/10 <sup>4</sup>	-	
表面抵抗(Ω)	10 <sup>16</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	
耐コロナ性(min)	3	7	8	14	5	3	13	11	12	2	2	2	2	
可視コロナ発生電圧(kV)	0.33	0.37	0.40	0.41	0.42	0.42	0.40	0.39	0.38	0.33	0.34	0.33	0.33	
終了電圧(kV)	0.29	0.33	0.35	0.36	0.38	0.37	0.36	0.34	0.33	0.29	0.29	0.29	0.29	
接着力	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	-	

尚、層状ケイ酸塩として膨潤型のものを用いた場合はい  
づれも半導電体中のケイ酸塩粒子の厚みは 90 Å 以上が  
100 Å 以下だつた。これに対し非膨潤型のものを用いた  
場合は、60 Å 以上が 2000 ~ 5000 Å だつた。

特許出願人 東レ 株式会社

代理人 弁理士 斎藤 武彦

" " 川瀬 良治